

⑫ 公開特許公報(A) 平4-175351

⑤ Int. Cl.⁵C 08 L 21/00
C 08 F 291/02
C 08 J 3/12

識別記号

LAY
MPZ

庁内整理番号

8016-4 J
7142-4 J
7918-4 F ※

⑬ 公開 平成4年(1992)6月23日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全17頁)

⑭ 発明の名称 有機重合体粉末

⑮ 特 願 平2-234049

⑯ 出 願 平2(1990)9月4日

優先権主張 ⑰ 平1(1989)9月5日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 平1-228346
 ⑳ 平1(1989)10月17日 ㉑ 日本(JP) ㉒ 特願 平1-269838
 ㉓ 平2(1990)2月26日 ㉔ 日本(JP) ㉕ 特願 平2-45162
 ㉖ 平2(1990)6月28日 ㉗ 日本(JP) ㉘ 特願 平2-171191

⑳ 発 明 者 磯 部 安 司 愛知県名古屋市港区船見町1番地ノ1 東亜合成化学工業
 株式会社名古屋総合研究所内

㉑ 出 願 人 東亜合成化学工業株式 東京都港区西新橋1丁目14番1号
 会社

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

有機重合体粉末

2. 特許請求の範囲

1. 無機質ゾル由来の無機質を表面に担持することを特徴とする有機重合体粉末。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 発明の目的

〔産業上の利用分野〕

本発明は有機重合体粉末、特に微粉末状の有機重合体に関するものである。

本発明の有機重合体粉末は、有機重合体を芯物質とし、無機質を壁材とする無機質マイクロカプセルとしても利用できるものであり、表面に無機質を担持した有機重合体は耐溶剤性、耐熱性或いは耐候性に優れており、又、表面の無機質は内包する有機重合体を微粒子状のまま、その形態を維持し得るものであり、その様な特性を有する有機重合体粉末は、エポキシ樹脂、メタアクリル樹脂、2-シアノアクリレート樹脂、ポリフェニレンス

ルフィド樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂或いは液晶ポリマー等の広範囲の樹脂に配合され、それらの樹脂に優れた靱性、耐衝撃性、熱変化に対する内部応力緩和性及び耐湿性を付与することを可能にするものである。

本発明の有機重合体粉末が配合された樹脂組成物を接着剤として使用する場合には、接着剤の剪断接着強度と剥離強度とを同時に向上させ、又、半導体の封止剤として使用する場合には、耐熱性或いは耐湿性を低下させることなく耐衝撃性を付与し得るもので、耐湿信頼性に優れた性質を発現させる半導体の封止剤となり、さらに塗料基材に使用する場合には、表面に耐久性或いは艶消し性が付与されたものとするのが出来るので、本発明は前記樹脂を成形材料、接着剤原料或いは塗料基材等として用いる幅広い業界で利用され得るものである。

〔従来の技術〕

エポキシ樹脂、メタアクリル樹脂、2-シアノアクリレート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹

脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂或いは液晶ポリマー等の樹脂は、それらの特性、すなわち優れた接着性、絶縁性、耐熱性或いは耐湿性に応じて、成形用原料、接着剤用原料或いは電子材料のパッケージとして幅広く用いられている。

しかしながら、これらの樹脂は靱性においては完全に満足できるものではなく、特に温度変化があったときに、構成体の熱膨張性に起因する内部応力が生じ、樹脂自体に亀裂を生じたり、被着材との界面に於いて剥離が生じ易いものである。

この改良のために微粒子状のシリコンゴムをはじめとする各種のゴム或いは流動性のシリコンオイル等の可塑剤を添加することが度々行われている。これらにより、樹脂の靱性は或る程度改良されるが、これらの添加剤は樹脂中において分散が困難、耐クラック性の向上には不十分、又ゴムを添加する場合は、樹脂自体の弾性、耐熱性或いは耐湿性の低下、シリコンオイル等の可塑剤の添加の場合は、構成体の界面にブリードし易く、パッケージと基板間の剥離或いは表面の汚れ又は

印刷性不良等の問題点が存在しているのが現状である。

〔発明が解決しようとする課題〕

エポキシ樹脂、メタアクリル樹脂、2-シアノアクリレート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂或いは液晶ポリマー等にその靱性の改良或いは内部応力を緩和するためにゴムを添加する場合は、弾性或いは耐熱性を低下させないために、ゴムを微細に分散させていわゆる海島構造とするのが好ましいのであるが、ゴムの特性、すなわち粘着性を有するが故に、これらの樹脂中に均一に微細粒子としてゴムを分散させることは困難で、それらの樹脂にゴムを添加する際は、ゴムを溶解させるかまたは粗粒子状で分散させざるを得ず、樹脂の弾性或いは耐熱性を低下させているのである。従って、ゴムの粒子、特に微粒子を求めることは種々検討されており、粘着防止剤として、タルク、シリカ、塩化ビニル或いはアクリロニトリル重合体、ステアリン酸カルシウム等を用いることが提案されてい

るが、それらの使用では、ゴム粒子を数百 μ 程度にするのが限度であり、加圧下で再凝集したり、樹脂中に均一に分散しにくいものしか製造され得なかった。

本発明者は、微粒子状の有機重合体、特に靱性の乏しい樹脂に添加されて、樹脂の弾性や耐熱性を殆んど低下させることなく、靱性を向上しうる粒径の有機重合体粉末を求めるべく種々検討を行ったのである。

(ロ) 発明の構成

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、特定の無機質、すなわちゾルに由来する無機質を使用することにより、有機重合体を0.1～30 μ の粒径で粘着性のない微粒子状にし得ることを見出し、かつ該有機重合体微粒子は、エポキシ樹脂、メタアクリル樹脂、2-シアノアクリレート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂或いは液晶ポリマー等の弾性や耐熱性を殆んど低下させずに靱性の改良或いは内部応力を緩和し得ることを見出し

本発明を完成した。

すなわち、本発明は、無機質ゾル由来の無機質を表面に担持することの特徴とする有機重合体粉末に関するものである。

本発明の有機重合体粉末は、そのままでも優れた性能を発揮するものであるが、有機重合体粉末の表面に、有機重合体の製造時に使用される界面活性剤や中和剤に由来するアルカリ金属イオン或いは強酸の対アニオン等の溶出性イオンが残存していると、耐湿性の向上を妨害し、さらに樹脂と有機重合体との親和性を阻害する恐れがあるため、それらの溶出性イオンを除去することにより、さらに優れた性能、特に冷熱サイクル下の耐クラック性に効果を発揮し、又、該微粒子の表面をシランカップリング剤で処理すると、樹脂との物理的結合性のみだけでなく化学結合力も発揮しさらに優れた有機重合体粉末となり得るものである。

本発明の有機重合体粉末は、製造条件の選択により、種々の有機重合体を芯物質とし、無機質の被膜を壁材とする、有機及び無機の複合体である

微粒子の球状、すなわち無機カプセルと称せられているものにも応用出来るものであり、多孔質であると共に有機的に親和性の高い官能基或いは化学結合が可能な官能基を付与することも出来、種々の樹脂に対して親和性が非常に高い状態で微粒子状に分散し得るものである。

本発明の有機重合体粉末は、表面に存在する皮膜状の無機質に起因し、耐溶剤性、耐熱性或いは耐候性を付与し得ると共にマトリックスの樹脂に対して異質の有機重合体の微粒子に基づく内部応力緩和性、比重低下による易分散性或いは低コスト性をもたらすものである。

○有機重合体

本発明の無機質ゾルを担持する有機重合体には、従来知られた熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂を使用することができる。

即ち、熱可塑性樹脂としてはポリスチレン、メタアクリル酸の低級エステル重合体、ポリオレフィン、ポリハロゲン化ビニル或いはこれらの単量体を共重合組成に持つ共重合体等を代表例とし

て挙げることが出来、又熱硬化性樹脂としては尿素樹脂、エポキシ樹脂、反応性ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ポリアリル樹脂、アルキド樹脂或いはこれらを主成分に持つ樹脂等を挙げることができる。

これらの中で好ましいものは、水中で容易に乳化或いは懸濁液を形成するものであり、乳化或いは懸濁液は無機質ゾルと容易に混合し、且つ本発明が目的とする優れた特性を有する有機重合体粉末が得られ易く、又他の添加剤、例えばオイル状化合物を吸着し易い為、利用価値が増すことになる。

特に本発明では、有機重合体としてゴムを使用することが好ましく、具体的には、アクリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-イソブレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンの三元共重合ゴム、シリコンゴム、或いはエチレン-酢酸ビニルゴム等のエマルジョン又はラテックス(以下総称してエマルジョンという)が挙げられる。さらにこ

れらのゴム成分に常温で流動性であるシリコンオイル、ヒマシ油或いはエポキシ化ダイズ油等を添加して、 T_g を下げたり、又は架橋状態を高めたりしたものも利用することができる。

これらのゴムエマルジョンの中で好ましいものは、熱分解性或いは経時変化による劣化が小さいアクリルゴムであり、さらに好ましいものはアリルアクリレート、アリルメタアクリレート、ビニルアクリレート或いはビニルメタアクリレートなどで架橋されたアクリルゴムである。

本発明では、特にこれらの有機重合体エマルジョン、特にゴムエマルジョンの存在下にガラス転移点が $50 \sim 200^\circ\text{C}$ のポリマーを形成させることにより得られる、有機重合体成分を芯にもち、外壁にガラス転移温度の高い樹脂を有するいわゆるコア-シェル型の有機重合体のエマルジョンを用いることが本発明にとり好ましく、これにより有機重合体、特にゴムの微粉末化が更に容易になる。

このような、コア-シェル型の有機重合体のエ

マルジョンを生成させる為には、前記の有機重合体エマルジョン、特にゴムエマルジョンの存在下に、スチレン、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、メチルメタアクリレート等を主成分とするビニル単量体を、架橋性の官能基を有するメタアクリル酸エステル等の存在下または非存在下に、ラジカル重合させることでよく、それによりコア-シェル型の有機重合体を容易に得ることが出来る。

この場合にコアとなる有機重合体成分は、30重量%以上含むことが好ましく、有機重合体成分が30重量%に満たない場合は、最終的に得られた有機重合体粒子にコアとなる有機重合体の弾性効果等を付与し難くなる。さらに好ましい有機重合体の含有割合は50～90重量%である。

ガラス転移点が $50 \sim 200^\circ\text{C}$ のポリマー、すなわちシェル部のポリマーを形成させる単量体の組合せとしては、アクリロニトリル或いはメタアクリロニトリル2～80モル%、アクリルオキシ基、メタアクリルオキシ基或いはビニルオキシ基

を有するアルコキシラン2～40モル%と適宜他のビニル基を有する単量体を挙げる事ができ、また、コアの有機重合体にゴムを使用する場合にはスチレン、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル及びメチルメタアクリレートから選ばれた1種以上の単量体40重量%以上とアクリルオキシ基、メタアクリルオキシ基或いはビニルオキシ基を有するアルコキシラン或いはチタネート0.1～30重量%と残部がアルキルアクリレート、アルキルメタアクリレート、マレイン酸又はフマル酸のモノエステル又はジエステル、 α -アルキルスチレン、ベンゼン核が置換されたスチレン、或いはさらに此等の単量体から誘導される水酸基、アミノ基、カルボキシル基、グリシジル基或いはアリル基などの他の官能基を有する公知のビニル単量体であるものが好ましいものとして挙げられる。

アクリルオキシ基、メタアクリルオキシ基或いはビニルオキシ基を有するアルコキシランを共重合体構成成分として有する重合体をシェル部分

或いはグリシジル基を有するアクリル酸エステル又はメタアクリル酸エステル0.1～10重量%、或いはさらにアリル基、メタアリル基或いはビニル基を有するアクリル酸エステル又はメタアクリル酸エステルの0.1～2重量%を併用して、アルキル基の炭素数が2～8であるアクリル酸エステル99.9～88重量%を乳化重合して得たゴムエマルジョンであり、少量の使用で脆弱な樹脂に対する耐衝撃性或いは内部応力緩和性を付与する効果大きい。

エマルジョンの生成のために使用される界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤、特にスルホン酸ナトリウム或いは硫酸ナトリウムの誘導体を用いるのが好ましく、それにより分子量の大きい有機重合体を形成することが容易に出来る。

なお、これらの有機重合体エマルジョン中の有機重合体粒子の粒径は、最終的に得られる有機重合体粉末の粒径に応じて変化させ得るものであるが、有機重合体粉末の粒径が好ましくは30 μ 以下、より好ましくは10 μ 以下であるものを本発

明に持つコア-シェル型の有機重合体エマルジョンの使用は、シリカ又はアルミナの被膜を有機重合体粒子の表面に形成させた無機質マイクロカプセルとするために好ましいことである。

なお、アクリルオキシ基、メタアクリルオキシ基或いはビニルオキシ基を有するアルコキシランの具体的な化合物としては、 γ -アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタアクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタアクリルオキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリスメトキシエトキシシラン或いはビニルトリクロロシラン等を、チタネートの具体的な化合物としては、イソプロピルジメチルアクリルイソステアロイルチタネート或いはイソプロピルジメチルアクリルイソステアロイルチタネート等を挙げる事ができる。

コア-シェル型のゴムエマルジョンを生成させるためのコアのゴムエマルジョンとして、特に好ましいものは水酸基、アミノ基、カルボキシル基

明は目的としているので当然有機重合体エマルジョン中の粒子の径は30 μ 以下であることが好ましく、より好ましくは10 μ 以下、特に好ましくは3 μ 以下である。逆に余り微細にすぎると、溶出性イオンの除去等の後処理が繁雑になるので、0.1 μ 以上であるのが好ましい。

○無機質ゾル

本発明の有機重合体粉末の製造に用いられる無機質ゾルは、無機質の超微粒子を水中に分散せしめたコロイド溶液であり、具体的にはシリカ、アルミナ、酸化チタン或いは酸化鉄等のゾルが挙げられる。本発明にとり好ましい無機質ゾルは、シリカゾル又はアルミナゾルであり、無水珪酸の超微粒子を水中に分散せしめたコロイド溶液であり、商業的に生産されているシリカゾル又はコロイダルシリカと称されているものが重合体粉末製造にそのまま使用できる。アルミナゾルは陽性に荷電した超微粒子アルミナのコロイド溶液であり、これも商業的に生産されているものを使用することが出来る。

これら無機質ゾルの好ましい粒子径は1~100 μ mであり、有機重合体粉末の製造を容易にする点で5~50 μ mのものがより好ましく、特に好ましいものは5~20 μ mのものである。また、有機重合体粉末を樹脂に添加した場合の特性を考えると、無機質ゾル中のアルカリ分の含有量が1%以下のものが好ましい。

又、本発明においては、数種類の無機質ゾルを併用することも可能である。

この無機質ゾルより形成される被膜状の無機質は、耐熱性及び耐湿性に優れ、以下の方法等に従って重合体、特にゴムに担持させると、これ等の性質を重合体、ゴムに付与することが出来るのである。

○担持方法

本発明の無機質ゾルに由来する無機質を有機重合体に担持させる好ましい方法としては、重合体エマルジョンと無機質ゾルとを通常の方法で混合した後、該混合液をスプレー乾燥により或いは塩析により凝固させる方法である。特にアルミナゾ

ルを担持させる場合には、アルミナゾルのエマルジョンに対する有機重合体の凝集力を使用する方法、すなわちアルミナゾル中に上記有機重合体エマルジョンを滴下して、エマルジョン状態の有機重合体を凝集させる方法を採用することができる。

特に、無機質を被膜状に有機重合体粒子の表面に形成させ、無機質マイクロカプセルとするためには、ゾルとエマルジョンの混合液を多価金属塩を溶解する溶液又はアルミナゾル以外は、正の電荷を有するアルミナゾル希釈液中に添加することにより、エマルジョン状態の有機重合体を凝集させて無機質を担持する方法が望ましい。得られた凝集液は、スプレー乾燥することにより無機質を担持した無機質カプセルと呼ぶにふさわしい微粉末状の有機重合体となる。

この様にして形成された無機質の被膜は、多孔性であり、目的とする効果を奏するものであり、後記する耐湿性や親和性の向上を阻害する溶質性イオンの除去も容易に行えるものである。

有機重合体エマルジョンと無機質ゾルの併用割

合は、製品としての有機重合体粉末に求められる特性に応じて調整し得るものであるが、有機重合体エマルジョン中の有機重合体成分と、無機質ゾル中の無機質成分を合せた量の2~98重量%が有機重合体成分であるのが一般的であり、有機重合体成分が2重量%未満であると最終製品の有機重合体粒子に有機重合体としての特性を付与することが困難になり、98重量%を越えて無機質分が少なくなると有機重合体を微粒子とすることが困難になるばかりでなく、他の樹脂への分散性、他の樹脂との界面における結合性が不十分となり、これらの樹脂に対する靱性或いは応力緩和性の付与が困難になる。

有機重合体粉末として有機重合体の性能を十分に有し、また微粒子状を維持するためには、有機重合体粉末中の有機重合体成分が10~95重量%であるのが好ましく、より好ましくは20~90重量%、特に好ましくは30~90重量%である。

混合された有機重合体エマルジョンと無機質カ

ら本発明の有機重合体粉末を得るためのスプレー乾燥法及び塩析工程は公知の方法でよく、例えばスプレー乾燥法としては、散布型アトマイザー或いは高速用ノズルを使用して有機重合体と無機質混合液を霧状に分散させながら熱風（入口温度150~180℃）にて乾燥する方法があげられ、塩析法としては、多価金属塩を溶解する塩析浴又は正の電荷を有するアルミナゾルの希釈液中に高攪拌下で有機重合体と無機質の乳化液を連続的に添加することにより、塩析浴中で微細状に分散しながら凝固させ、得られたスラリーを遠心分離によりケーキ状となし、さらに流動乾燥を行う方法をあげることができる。特にアルミナゾルを担持させる場合は、アルミナゾルのエマルジョンに対する凝集力を利用できるため、単にアルミナゾル溶液中に、高攪拌下にゴムエマルジョンを添加するという単純な方法で担持することができる。

上記の様な方法により粒径30 μ m以下、さらに10 μ m以下の有機重合体粉末が極めて容易に得られるのである。

○溶出性イオンの除去方法

上記の様にして得られた有機重合体粉末には、その表面に、有機重合体の製造時に使用される界面活性剤や中和剤に由来するアルカリ金属イオン或いは強酸の対アニオン等の溶出性イオンが、3000ppm程度以上残存することがあり、その様な有機重合体は改質すべき樹脂の耐湿性の向上を阻害すること及びそれらのイオンの存在が樹脂とゴムとの親和性も阻害する場合があり、それらを除去することにより品質の安定性及びより優れた効果を奏することができる。

溶出性イオンの除去は、例えば、前記微粒子懸濁液に酸性物質、好ましくは硫酸、塩酸或いは硝酸を添加して、pH2～3の状態、50～90℃に加熱しながら、1～3時間攪拌を続ければ、粒子に結合するアルカリ金属イオン或いはアルカリ土類金属イオンを始めとする他の金属イオンの殆どが脱離し、懸濁液媒体中に溶解するようになる。

イオンの溶解した懸濁液は、遠心分離か重力下の沈降分離を行い、有機重合体の含有率を高めた

懸濁液とし、これに純水を加え静置後上澄液を除去して、有機重合体よりイオンの除去を行う。かかる操作を数回繰り返すことにより、目的とする溶出性イオン低含有量の有機重合体粒子を得る事が出来る。又、純水洗浄の代わりにイオン交換樹脂を使用して行うことも出来る。

アニオンイオンを除く場合、必要に応じて前記処理の前に、アルカリ性物質、例えばカセイソーダ或いはカセイカリの水溶液を添加してアルカリ塩にする処理を行う。

本発明において、有機重合体粉末として望ましい溶出性イオン含有量は、カチオン及びアニオンあわせて1000ppm以下であり、封止剤に要求される様な高度の耐クラック性或いは腐食性に応じた耐湿性を求められる様な場合には、カチオン及びアニオン全含有量を100ppm以下にするのがより望ましい、特にアルカリ金属含有量を100ppm以下、クロルイオンの含有量を30ppm以下にするのが望ましい。

○シランカップリング剤による表面改質方法

又、前記の様にして得られた有機重合体粉末は多孔質性で無機質を表面に有している為樹脂に対する物理的結合性は有しているが有機化学的結合力に不十分な面があり、樹脂と有機重合体との親和性が部分的に阻害されることがあり、有機重合体粉末の性能を向上させるためには無機質を担持した表面をシランカップリング剤により改質することが有力である。

この無機質を担持した表面のシランカップリング剤による改質とは、有機重合体粉末の無機質表面にシランカップリング剤を吸着或いは化学的に結合させて表面に樹脂と化学結合が可能な官能基を付与することである。

該表面改質方法は、例えば、具体的には前記微粒子懸濁液にシランカップリング剤をそのまま投入して、攪拌下で充分に混合して、50～95℃に加熱しながら、1～3時間攪拌を続ける方法をあげることができ、この方法によりシランカップリング剤が微粒子ゴムの表面に存在する多孔質無機質に吸着され、あるいは後続する乾燥工程に於

いて縮合反応が起こり、無機質、例えばシリカ又はアルミナ等と化学結合し、シランカップリング剤と表面のシリカ又はアルミナ等と結合する。この様にして、樹脂との化学結合が可能な官能基を表面に有する表面改質された有機重合体粉末が得られるのである。

また、無機質表面をシランカップリング剤で改質する有機重合体粉末としては、当然前記微粒子懸濁液中の溶質性イオンを低減させたものを用いるのが好ましい。

シランカップリング剤は珪素原子に加水分解性のアルコキシ基、カルボキシ基或いはフロル基等を有し、さらに樹脂と相溶性の良い官能基、好ましくは樹脂と反応する有機官能基としてビニル基、メタクリロイルオキシ基、グリシジル基、アミノ基或いはメルカプト基等を有する化合物である。

斯かる化合物の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、メタクリロキシメチルト

リメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、或いはア-メルカプトプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

これらの使用量はゴム粒子の表面に存在するシリカ又はアルミナ等に対して0.1～10重量%、さらに好ましくは0.5～5重量%である。0.1重量%を満たさない時は有機重合体粒子と樹脂との結合力が十分に高められず、他方10重量%を超える場合には該無機質と結合力が不十分なシランカップリング剤が系内に存在するようになり、おのおの好ましくない。

○利用方法

本発明の有機重合体粉末は、各種樹脂へ添加されてそれ等の樹脂の靱性或いは内部応力の緩和性、接着性、表面耐久性或いは汚染性を改良するものであるが、各樹脂への添加方法としては、該樹脂

が液状であるときは、単に添加し、常用の攪拌機で攪拌混合するだけでよく、樹脂が固形状の場合は、熔融させるか溶剤を使用して液状となしたうえで、同様に添加混合し得る。

本発明の有機重合体粉末は液状の樹脂と極めて容易に混合し、且つ微細に分散し容易には沈降しないという優れた特性を有するものである。

〔作用〕

本発明の有機重合体粉末は、他の種類の樹脂成分中に容易に微粒子状で分散が可能で、脆弱な樹脂に対して靱性或いは内部応力緩和性、柔軟な樹脂に対しては表面の耐久性或いは耐熱性を付与することが出来、特に接着性樹脂に対して有効であり、接着性樹脂の弾性、耐熱性或いは耐湿性を殆んど低下させることなく靱性の増大に基づく剝離接着強度を向上させることが出来るという優れた作用を奏するものである。

〔実施例〕

以下実施例に基づいて、本発明を更に詳細に説明する。

尚、有機重合体粉末の評価は次の様に行った。

①剪断接着強度の測定

所定量の有機重合体粉末を混合した樹脂を、厚さ1.6mmのSS鋼板に厚さ0.2mmの塗膜を形成させ、これに同じ鋼板を重ね、所定の条件で硬化させた後、23℃まで冷却して、10mm/minの変位速度で測定した。

②剝離強度の測定

所定量の有機重合体粉末を混合した樹脂を、厚さ0.6mmのアルミ板に厚さ0.2mmの塗膜を形成させ、これに同じアルミ板を重ね、所定の条件で硬化させた後、23℃まで冷却して、T字向き20mm/minの変位速度で測定した。

③耐クラック性の測定

JIS-C-2105(1975)の電気絶縁用無溶剤液状レジンの試験方法に従って、テーバが内面についた内径60mm深さ18mmのステンレス製の皿の中央にJIS-B-1251が規定するパネ座金2号12Sを置いて、この中に所定量の有機重合体粉末を混合した樹脂を滴した。

これを、所定の条件で硬化した後、JIS-C-2105(1979)に規定する冷熱サイクル試験に於て、クラックを生じたサイクル段階を記録した。

実施例1

☆有機重合体エマルジョンの合成

2ℓ4つ口フラスコに純水1,000cc、レベノールWZ(ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウムの26重量%水溶液、花王銕製)19.2gr、過硫酸カリウム0.25gr、及びスチレン500grを仕込み、内部を窒素置換し且つプロペラ型攪拌機で攪拌(350rpm)しながら、70℃で5時間乳化重合を行った。

さらに、レベノールWZ19.2gr、過硫酸カリウム0.05gr、スチレン60gr、アクリロニトリル30gr及びア-メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン10grを仕込み、内部を窒素置換しながら、70℃で4時間乳化重合を続けた。

☆凝集によるシリカの担持

得られたコア-シェル型エマルジョン(固形分

35重量%) 400grとスノーテックス20(粒子径10~20 μ である無水珪酸含有量20重量%のシリカゾル、日産化学工業(株)製) 300grを1ℓビーカー内でプロペラ型攪拌翼で30分間攪拌し混合した。

得られた混合エマルジョンを、硫酸アルミニウム18水塩2.5gr及び純水1,500ccの入った3ℓビーカーに、プロペラ型攪拌機で攪拌(600rpm)しながら10分間かけて連続的に添加した。添加後、更に80℃で1時間攪拌を行った。

得られたスラリーを濾過後10ℓの純水に加え、30分間プロペラ攪拌機で攪拌(30rpm)洗浄を行った。この操作をスラリーのpHが5.5になるまで繰り返し行った。

☆スプレー乾燥

pHが5.5に調製されたスラリーを小型スプレー乾燥機「バルビスミニスプレーGA-31」(ヤマト化学(株)製)を用い、熱風の入口温度180℃、出口温度70℃、噴霧空気圧力1.5kg/cm²(ゲージ)及びスラリー供給量15cc/minの条件で乾

燥し、スチレン成分を93重量%有する重合体70重量%を内包し、表面に30重量%のシリカゾル由来のシリカを被膜状に担持する粒子径2~15 μ の有機重合体粉末を得た。

得られた有機重合体粉末を、エビコート828(ビスフェノールA型エポキシ樹脂;エポキシ当量190、シェル化学(株)製)100重量部、パーサミド125(ポリアミド-アミン型エポキシ樹脂用硬化剤、アミン価350、ヘンケル白水(株)製)40重量部からなる組成物に表-1の様に配合し、ラボミキサーで混合(5分間)し、それについて評価を行った。なお、剪断強度、剥離強度測定においては、130℃、2時間、クラック発生サイクル段階の測定においては、120℃、2時間の条件で硬化させたものについての評価である。

評価結果は表-1の通りであった。

----- (以下余白) -----

表-1

有機重合体粉末配合量(重量部)	剪断強度(kgf/cm ²)	剥離強度(kgf/cm)	クラック発生サイクル
0	185	0.2以下	1
10	205	4.5	3
20	245	7.5	5
30	260	10.0	5

比較例1

実施例1で得られたコア-シェル型エマルジョン570grに対して、無機質を担持させず、実施例1と同一条件で塩析、スラリー洗浄及びスプレー乾燥を行い粒子径2~15 μ の重合体粉末を得た。

他方、実施例1で使用したスノーテックス20に対して、実施例1と同じ条件で塩析、スラリー洗浄及びスプレー乾燥を行い、粒径2~15 μ のシリカ粉末を得た。

得られた粉末を、実施例1で評価した有機重合体粉末の代わりに表-2のように配合し、実施例1と同様の方法で評価を行った。これらの結果を

表-2に示す。

表-2

重合体粉末配合量(重量部)	シリカ粒子配合量(重量部)	剪断強度(kgf/cm)	剥離強度(kgf/cm)	クラック発生サイクル
10	—	185	0.2以下	1
20	—	180	0.2以下	1
—	10	190	0.2以下	1
—	20	200	0.2以下	1
10	10	185	0.2以下	1
20	20	185	0.2以下	1

実施例2

実施例1のコア-シェル型エマルジョンの製造過程に於て、スチレンの代わりに、メチルメタクリレートを使用した以外は実施例1と同一の条件で乳化重合、塩析、スラリー洗浄及びスプレー乾燥を行い、メチルメタクリレート成分93重量%結合する重合体70重量%を内包し、表面に被膜状のシリカゾル由来のシリカを30重量%担持する粒子径1~10 μ の有機重合体粉末を得た。

得られた有機重合体粉末に対して、実施例1と

同一の方法で評価を行った。これらの結果を表-3に示す。

表-3

有機重合体 粉末配合量 (重量部)	剪断強度 (kgf/cm ²)	剝離強度 (kgf/cm)	クラック 発生 サイクル
10	210	4.0	3
20	240	6.5	5
30	260	8.0	6

実施例3

☆有機重合体エマルジョンの合成

1ℓフラスコ内で、37重量%のホルマリン水溶液700gr、尿素260gr及びトリエタノールアミン3.4grを、プロベラ型攪拌機で攪拌(300rpm)しながら、70℃で2時間反応させ、尿素-ホルマリン樹脂のプレポリマー水溶液を得た。

2ℓビーカー内で、前記のプレポリマー水溶液700grと純水700grを、ホモジナイザーで攪拌(5000rpm)混合し、1Nの硫酸20cc添加(pH=2.6)して、更に45℃で3時間攪拌を続けた後、プロベラ型攪拌機での攪拌(400rpm)

た。

得られた有機重合体粉末に対して、実施例1と同様の評価を行い、得られた結果を表-4に示した。

表-4

有機重合体 粉末配合量 (重量部)	剪断強度 (kgf/cm ²)	剝離強度 (kgf/cm)	クラック 発生 サイクル
10	205	3.5	3
20	240	5.5	5
30	260	8.0	5

実施例4

☆有機重合体(ゴム)エマルジョンの合成

2ℓステンレス製オートクレーブに純水1,000cc、ゴーセノールGM-14(ケン化度86モル%、平均重合度1,400の部分ケン化PVA、日本合成化学工業株式会社製)10gr、過硫酸カリウム0.1gr、アクリル酸10gr、酢酸ビニル190gr、及びエチレン300grを仕込み、プロベラ型攪拌機で攪拌(400rpm)しながら50℃で20時間乳化重合を行った。

下にて15時間反応させた。次いで、レベノールWZ12gr、過硫酸カリウム0.3gr、スチレン36gr、メタアクリロニトリル18gr及びターメタアクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン6grを仕込み、内部を窒素置換しながら70℃で4時間懸濁重合を続けた。

☆凝集によるアルミナの担持

アルミナゾル520(アルミナ粒子20重量%を含むアルミナゾル、日産化学工業株式会社製)200gr及び純水1500gr有する3ℓビーカーに、上記の懸濁重合で得られた懸濁液(固形分24重量%)740grを、プロベラ型攪拌機で攪拌(600rpm)しながら10分間かけて連続的に添加し混合した。

混合後、更に80℃で1時間攪拌を行い、実施例1と同一条件でスラリーの洗浄及びスプレー乾燥を行い、尿素-ホルマリン樹脂の85重量%を含む重合体成分82重量%を内包し、表面に被膜状のアルミナゾル由来のアルミナを18重量%担持する粒子径10~30μの有機重合体粉末を得

☆シリカの担持

得られたエマルジョン(固形分29重量%)400grとスノーテックス20L(粒子径40~50μ、無水珪酸含有量20重量%のシリカゾル、日産化学工業株式会社製)100grを1ℓビーカーに仕込み、プロベラ型攪拌機で30分間攪拌(200rpm)混合した。

☆スプレー乾燥

得られたスラリーを実施例1と同様に、但し入口温度150℃、出口温度75℃、風量0.48m³/min、噴霧空気圧力1.5kg/cm²及びスラリー供給量12.6gr/minの条件でスプレー乾燥し、エチレン-酢酸ビニルゴム成分85.3重量%、シリカ成分14.7重量%よりなり粒子径7~10μのシリカゾル由来のシリカを担持した有機重合体粉末を得た。

得られた有機重合体粉末の性能を、20ppmの亜硫酸ガスを安定剤として含有するエチル-2-シアノアクリレート100重量部に対して表-1の様に配合し、ラボミキサーで混合(5分間)し

たものについて剪断強度と剝離強度を測定し評価した。なお、硬化条件は、23℃、10秒である。

結果は表-5の通りであった。

表-5

有機重合体 粉末配合量 (重量部)	剪断強度 (kgf/cm)	剝離強度 (kgf/cm)
—	220	0.2 以下
10	216 (180)	4.5 (2.8)
20	205 (147)	9.8 (5.7)
30	183 (106)	16.3 (10.3)

() 内の数値は本発明の粉末の代わりに市販品のペレット状のエチレン-酢酸ビニルゴムを使用した場合のものである。

実施例 5

実施例 4 で得られたエマルジョン (固形分 29 重量%) 400 gr をアルミナゾル 200 (チクソトロビック性を有する陽性に荷電した超微粒子状アルミナを 10 重量%含有するコロイド、日産化学工業特製) 200 gr と純水 300 gr を有する 1 ℓ ビーカー中に、プロペラ型攪拌翼で攪拌 (60

0 rpm) しながら、10 分間かけて連続的に添加した。

得られたスラリーを 10 ℓ のステンレス製ビーカーに移し、これに純水 8 ℓ を加え 2 時間静置後上澄液を除去してスラリーを洗浄した。

得られたスラリー (固形分 12.5 重量%) を実施例 4 と同様の条件でスプレー乾燥を行い、エチレン-酢酸ビニルゴム成分 86.7 重量%、アルミナ成分 13.3 重量%よりなる粒子径 5~10 μ のアルミナゾル由来のアルミナを担持した有機重合体粉末を得た。

得られた有機重合体粉末の性能を実施例 4 と同様に評価した結果は表-6の通りであった。

表-6

有機重合体 粉末配合量 (重量部)	剪断強度 (kgf/cm)	剝離強度 (kgf/cm)
—	220	0.2 以下
10	230 (180)	4.5 (2.8)
20	245 (147)	10.3 (5.7)
30	210 (106)	18.5 (10.3)

実施例 6

☆有機重合体 (ゴム) エマルジョンの合成

2 ℓ ステンレス製オートクレーブに純水 1,000 cc、ゴーセノール GM-14 を 10 gr、過硫酸カリウム 0.2 gr、アクリル酸 10 gr、酢酸ビニル 190 gr 及びエチレン 300 gr を仕込み、プロペラ型攪拌翼で攪拌 (400 rpm) しながら 50℃ で 15 時間反応させ、さらにメチルアクリレート 70 gr、アクリロニトリル 20 gr 及びビニルトリメトキシシラン 10 gr を仕込み、さらに 60℃ で 4 時間乳化重合を続けた。

☆凝集によるシリカの担持

得られたエマルジョン (固形分 35 重量%) を実施例 4 と同様に混合した後、硫酸アルミニウム 18 水塩 1.6 gr 及び純水 1,500 cc を有する 3 ℓ ビーカーに、プロペラ型攪拌翼で攪拌 (600 rpm) しながら、10 分間かけて連続的に添加し、更に 80℃ で 2 時間攪拌を続け、静置した後、上澄液を除いた。

☆スプレー乾燥

出口温度 80℃ にした以外は実施例 1 と同様の条件で、該スラリーのスプレー乾燥を行ない、エチレン-酢酸ビニルゴム成分 73.0 重量%、シリカ成分 12.7 重量%、ナトリウム量 1,500 ppm、アルミニウム量 250 ppm、硫酸根の量 1,100 ppm 及び他の重合体成分 14.3 重量%よりなり、表面に被膜状のシリカを担持する粒子径 2~15 μ の有機重合体粉末を得た。

得られた有機重合体粉末の性能を実施例 1 と同様に評価した。結果は表-7の通りであった。

表-7

有機重合体 粉末配合量 (重量部)	剪断強度 (kgf/cm)	剝離強度 (kgf/cm)	クラック 発生 サイクル
10	190	2.0	1
20	190	3.5	2
30	170	4.0	2

実施例 7

☆溶出性イオンの除去

実施例 6 において、塩析後攪拌下に 1 N の硫酸 40 cc を添加し、80℃ で 2 時間攪拌を行い、生

成したスラリーを1.0ℓの純水を有する内容積20ℓの混合槽に投入して、30分間プロペラ型攪拌翼で攪拌(300rpm)洗浄した。

攪拌停止後、1時間静置し、スラリーを沈降させ、上澄液をサイホンで除去して、さらに同様の操作を3度繰り返して、pH5.5、固形分10重量%のスラリー15ℓを得た。

該スラリーを前記と同様にスプレー乾燥を行ない、エチレン-酢酸ビニルゴム成分73.1重量%、シリカ成分12.5重量%、ナトリウム量5ppm、アルミニウム量5ppm、硫酸根の量25ppm及び他の重合体成分14.4重量%よりなり、表面に被膜状のシリカを担持する粒子径3~10μの有機重合体粉末を得た。

得られた有機重合体粉末の性能を実施例1と同様に評価した。評価結果は表-8の通りであった。

----- (以下余白) -----

レン-酢酸ビニルゴム成分72.5重量%、シリカ成分13.0重量%、及び他の重合体成分14.5重量%よりなり、表面に被膜状のビニル基を有するシリカを担持する粒子径3~10μの有機重合体粉末を得た。

得られた有機重合体粉末の性能を実施例1と同様に評価した。結果を表-9に示す。

表-9

有機重合体 粉末配合量 (重量部)	剪断強度 (kgf/cm ²)	剝離強度 (kgf/cm)	クラック 発生 サイクル
0	185	0.2以下	1
10	210	8.5	5
20	240	14.5	7
30	235	16.0	7以上

実施例9

☆重合体エマルジョンの合成

2ℓステンレス製オートクレーブに純水1,000cc、ゴーセノールGM-14を10gr、過硫酸カリウム0.1gr、アクリル酸10gr、酢酸ビニル290gr及びエチレン200grを仕込み、プロペ

表-8

有機重合体 粉末配合量 (重量部)	剪断強度 (kgf/cm ²)	剝離強度 (kgf/cm)	クラック 発生 サイクル
0	185	0.2以下	1
10	205	8.5	5
20	245	13.0	7
30	230	16.5	7以上

実施例8

☆シランカップリング剤による表面改質処理

実施例6において、塩析後、攪拌下にビニルトリメトキシシラン0.4grを添加し、80℃で2時間攪拌を行い、生成したスラリーを1.0ℓの純水を有する内容積20ℓの混合槽に投入して、30分間プロペラ型攪拌翼で攪拌(300rpm)洗浄した。

攪拌停止後、1時間静置し、スラリーを沈降させ、上澄液をサイホンで除去して、さらに同様の操作を3度繰り返して、pH5.5、固形分10重量%のスラリー15ℓを得た。

該スラリーを同様にスプレー乾燥を行い、エチ

ル型攪拌翼で攪拌(400rpm)しながら50℃で20時間乳化重合を行った。未反応のエチレンを除去してアクリル酸2重量%、酢酸ビニル64重量%及びエチレン34重量%よりなる共重合体440grを含むエマルジョン1470grを得た。さらにスチレン83.6gr、γ-メタアクリルオキシプロピルトリメトキシシラン4.4gr、レボノールWZ3.4gr及び過硫酸カリウム0.88grを仕込み、攪拌(300rpm)しながら70℃で5時間乳化重合を行った。その結果、グラフト重合体33.0重量%を含むエマルジョン1,550grを得た。

得られたグラフト重合体100grを含むエマルジョン303grとスノーテックス20を300gr、1ℓビーカーに仕込み、プロペラ型攪拌翼で30分間攪拌(200rpm)混合した。

一方、硫酸アルミニウム18水塩7.5gr及び純水1500grを3ℓビーカーに仕込み、プロペラ型攪拌翼で攪拌(600rpm)しながら上記混合液500grを10分間かけて連続的に添加した。添加後、80℃で1時間攪拌を行い、次にスラリー

を純水で洗浄しながら濾過して得られたケーキを流動状態で50℃にて1時間乾燥を行い、粒子径1~3 μ のシリカゾル由来のシリカを担持したエチレン酢酸ビニル共重合体粉末を得た。得られた有機重合体粉末の性能を、トリエチレングリコールジメタアクリレート100重量部、クメンハイドロパーオキサイド0.5重量部、ジメチルパラトルイジン0.5重量部、 α -スルホ安息香酸イミド0.5重量部からなる組成物にラボミキサーで混合(5分間)したものの剪断強度と剥離強度の測定より評価した。尚、硬化条件は、23℃、24時間である。結果を表-10に示す。

表-10

有機重合体 粉末配合量 (重量部)	剪断強度 (Kgf/cm ²)	剥離強度 (Kgf/cm)
10	120	0.5
20	120	16.5
30	105	23.7

実施例10

☆ゴムエマルジョンの合成

型攪拌翼で攪拌(600rpm)しながら上記ブタジエン-アクリロニトリルゴム/シリカ混合液500grを10分間かけて連続的に添加した。添加後80℃で1時間攪拌を行い、スラリーを純水で洗浄しながら濾過して得られたケーキを流動状態で50℃にて1時間乾燥を行い、ブタジエン-アクリロニトリルゴム成分61.9重量%メチルメタアクリレート/ビニルトリメトキシシラン20.2重量%及びシリカ成分17.9重量%よりなる粒子径2~4 μ のシリカゾル由来のシリカを担持したブタジエン-アクリロニトリルゴム粒子を得た。

得られた有機重合体粉末は性能を実施例9と同様に評価した。結果を以下に示す。

表-11

有機重合体 粉末配合量 (重量部)	剪断強度 (Kgf/cm ²)	剥離強度 (Kgf/cm)
—	120	0.5
10	120	18.1
20	115	23.4
30	102	28.6

2 ℓ ステンレス製オートクレーブに純水1,000cc、レベノールWZ19.2gr、過硫酸カリウム0.25gr、第3級ドデシルメルカプタン1.0gr、2-ヒドロキシエチルアクリレート5.0gr、アクリロニトリル150gr及びブタジエン345grを仕込み、プロペラ型攪拌翼で攪拌(350rpm)しながら50℃で15時間乳化重合を行った。さらにレベノールWZ19.2gr、過硫酸カリウム0.1gr、メチルメタアクリレート90gr、及びビニルトリメトキシシラン10grを仕込み、さらに60℃で4時間乳化重合を続けた。

☆凝集によるシリカの担持及び乾燥

得られたブタジエン-アクリロニトリルゴムエマルジョン(固形分35重量%)400grとスノーテックスS(粒子径7~9 μ 、無水珪酸含有量30重量%のシリカゾル:日産化学工業製)100grを1 ℓ ビーカーに仕込み、プロペラ型攪拌翼で30分間攪拌(200rpm)混合した。

一方、硫酸アルミニウム18水塩7.5gr及び純水1,500grを3 ℓ ビーカーに仕込み、プロペラ

実施例11

☆ゴムエマルジョンの合成

2 ℓ ステンレス製オートクレーブに純水1,000cc、レベノールWZ19.2gr、過硫酸カリウム0.15gr、第3級ドデシルメルカプタン1.0gr、2-ヒドロキシエチルアクリレート5.0gr、アクリロニトリル150gr及びブタジエン345grを仕込み、プロペラ型攪拌翼で攪拌(350rpm)しながら50℃で15時間乳化重合を行った。さらにレベノールWZ19.2gr、過硫酸カリウム0.5gr、メチルメタアクリレート70gr、メタアクリロニトリル20gr、ビニルジメチルトリメトキシシラン10grを仕込み、さらに60℃で4時間乳化重合を続けた。

☆凝集によるシリカの担持

得られたブタジエン-アクリロニトリルゴムエマルジョン(固形分35重量%)を実施例10と同様に混合し、得られた混合エマルジョンに対して、実施例6と同様に、塩析及びスプレー乾燥を行って、ブタジエン-アクリロニトリルゴム成分

68.5重量%、シリカ成分17.5重量%、及び他の重合体成分14.0重量%よりなり、表面にシリカの被膜を有する粒子径1~6 μ の有機重合体粉末を得た。得られた有機重合体粉末に対し実施例1と同様にその特性を評価して表-12に示した。

表-12

有機重合体 粉末配合量 (重量部)	剪断強度 (kgf/cm)	剝離強度 (kgf/cm)	クラック 発生 サイクル
10	200	3.0	3
20	210	5.5	3
30	200	6.5	4

実施例12

☆溶出性イオンの除去

実施例11において、塩析後実施例7と同様にイオン除去及びスプレー乾燥を行って、ブタジエン-アクリロニトリルゴム成分68.8重量%、シリカ成分17.6重量%、ナトリウム量3ppm、アルミニウム量4ppm、硫酸根の量20ppm及び他の重合体成分13.6重量%よりなり、表面にシリカの被膜を有する粒子径1~6 μ の有機重合体粉末

にその特性を評価して表-14に示した。

表-14

有機重合体 粉末配合量 (重量部)	剪断強度 (kgf/cm)	剝離強度 (kgf/cm)	クラック 発生 サイクル
10	240	13.0	7
20	260	17.5	7
30	255	25.5	7以上

実施例14

☆ゴムエマルジョンの合成

2ℓ4つ口フラスコに純水1,000cc、レベノールWZ19.2gr、過硫酸カリウム0.25gr、アリルメタアクリレート1.0gr及びn-ブチルアクリレート500grを仕込みプロペラ型攪拌翼で攪拌(350rpm)しながら、フラスコの空間部に窒素を0.1ℓ/minで流し、70℃で3時間乳化重合を行った。さらにレベノールWZ19.2gr、過硫酸カリウム1.0gr、スチレン140gr、アクリロニトリル60gr及びターメタアクリルオキシプロピルトリメトキシシラン5grを仕込みさらに70℃で4時間乳化重合を続けた。

を得た。得られた粉末ゴムに対し実施例1と同様にその特性を評価して表-13に示した。

表-13

有機重合体 粉末配合量 (重量部)	剪断強度 (kgf/cm)	剝離強度 (kgf/cm)	クラック 発生 サイクル
10	220	10.5	7
20	250	15.5	7
30	235	21.0	7以上

実施例13

☆シランカップリング剤による表面改質処理

実施例11において、塩析後攪拌下に3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1.5grを添加して、80℃で2時間攪拌を行い、他の工程は実施例6と全く同様に行ったところ、ブタジエン-アクリルゴム成分67.6重量%、シリカ成分18.5重量%及び他の重合体成分13.9重量%よりなり、表面に被膜状のグリシドキシ基を有するシリカを担持する粒子径1~6 μ の有機重合体粉末を得た。

得られた有機重合体粉末に対し実施例1と同様

☆凝集によるシリカの担持

得られたアクリルゴムエマルジョン(固形分40重量%)200grとスノーテックス20の300grを1ℓビーカーに仕込み、プロペラ型攪拌翼で30分間攪拌(200rpm)混合した。

得られたシリカ/ゴムエマルジョンに実施例9と同様に塩析処理、乾燥を施し、アクリルゴム成分40.5重量%、スチレン/アクリロニトリル/ターメタアクリルオキシプロピルトリメトキシシラン共重合体16.6重量%及びシリカ成分42.9重量%よりなる粒径1~3 μ のシリカゾル由来のシリカを担持したアクリルゴム粒子を得た。

尚、シリカゾル(スノーテックス20)の代わりに超微粒子無水シリカ(アエロジル200;一次粒子径2m μ ;無水珪酸含有量99.9重量%以上、日本アエロジル(株)製)を用いた他は全く同様に実施したが、アクリルゴムエマルジョンとシリカを混合して得た分散液の凝固工程の於いて、全体に1~3mm径の粗粒子状の凝固物を生成し、有機重合体粉末は全く得られなかった。

得られた有機重合体粉末の性能を実施例1と同様に評価した結果を表-15に示す。

表-15

硬化条件	粉末配合量 (重量部)	剪断強度 (kgf/cm ²)	剥離強度 (kgf/cm)
23℃×48時間	——	145	0.2以下
23℃×48時間	10	150	3.0
23℃×48時間	30	140	7.5
100℃×30分	——	180	0.2以下
100℃×30分	10	195	8.5
100℃×30分	30	173	15.0

測定方法は樹脂の硬化条件を上表に示したものに
した以外は実施例1と同様にした。

実施例15

☆溶出性イオンの除去

実施例14で得られたシリカ/ゴムエマルジョン
に対して、実施例7と同様に、塩析、イオン除去
及びスプレー乾燥を行って、アクリルゴム成分4
0.5重量%、シリカ成分42.9重量%、ナトリウ
ム量7ppm、アルミニウム4ppm、硫酸根の量2

アミノ基を有するシリカ被膜を持つ粒子径0.5～
3μの有機重合体粉末を得た。得られた有機重合
体粉末に対し実施例1と同様にその特性を評価し
た結果を表-17に示した。

表-17

有機重合体 粉末配合量 (重量部)	剪断強度 (kgf/cm ²)	剥離強度 (kgf/cm)	クラック 発生 サイクル
10	250	10.0	7
20	275	15.5	7以上
30	280	20.5	7以上

実施例17

☆シランカップリング剤による表面改質及び溶出
性イオンの除去

実施例14で得られたシリカ/ゴムエマルジョン
に対し、実施例6と同様に塩析した後、攪拌下に
シランカップリング剤として3-メタアクリルオ
キシプロピルメチルジメトキシシランを使用し、
この1.2grを添加して、次いで同じ攪拌下に1N
の硫酸20ccを添加して、95℃で2時間攪拌を
行い、他の工程は実施例6と全く同様に行ったと

0ppm及び他の重合体成分16.6重量%よりなり、
表面にシリカ被膜を有する粒子径0.5～4μの有
機重合体粉末を得た。得られた有機重合体粉末に
対し実施例1と同様に評価した結果を表-16に示
した。

表-16

有機重合体 粉末配合量 (重量部)	剪断強度 (kgf/cm ²)	剥離強度 (kgf/cm)	クラック 発生 サイクル
10	230	7.5	6
20	250	11.5	7
30	265	15.0	7

実施例16

☆シランカップリング剤による表面改質

実施例14で得られたシリカ/ゴムエマルジョン
に対して実施例6と同様に塩析した後、攪拌下に
3-アミノプロピルトリエトキシシラン0.3grを
添加して95℃で2時間攪拌を行い、他の工程は
実施例6と全く同様に行ったところ、アクリルゴ
ム成分40.2重量%、シリカ成分43.1重量%及
び他の重合体成分16.7重量%よりなり、表面に

ころ、アクリルゴム成分40.1重量%、シリカ成
分43.3重量%及び他の重合体成分16.6重量%
よりなり、表面に被膜状のメタアクリルオキシ基
を有するシリカを担持する粒子径0.5～3μの有
機重合体粉末を得た。得られた有機重合体粉末に
対し実施例1と同様にその特性を評価して、表-
18に示した。

表-18

有機重合体 粉末配合量 (重量部)	剪断強度 (kgf/cm ²)	剥離強度 (kgf/cm)	クラック 発生 サイクル
10	260	11.5	7以上
20	280	18.0	7以上
30	290	21.0	7以上

実施例18

実施例14で得られたアクリルゴムエマルジョン
(固形分40重量%)250grをアルミナゾル5
20の100grと純水400grが仕込まれた1ℓ
ビーカー中に、プロペラ型攪拌翼で攪拌(600
rpm)しながら、10分間かけて連続的に添加した。
添加後80℃で1時間攪拌を行い、得られたス

ラリーを10ℓのステンレス製ビーカーに移し、これに純水8ℓを加え2時間静置後上澄液を除去してスラリーを洗浄した。

得られたスラリー（固形分15.6重量%）を実施例1と同じ装置を用い、入口温度160℃、出口温度80℃、風量0.44m³/min、噴霧空気圧力1.5kg/cm²及びスラリー供給量12.6gr/minの条件でスプレー乾燥を行ない、アクリルゴム成分84.7重量%、アルミナ成分15.3重量%よりなり粒子径1～7μのアルミナゾル由来のアルミナを担持した有機重合体粉末を得た。

尚、アルミナゾル（アルミナゾル520）の代わりに、微粒子状アルミナ粉である酸化アルミC（一次粒子径20μ；アルミナ含有量99.6重量%以上、日本アエロジル製）20grを用いた他は全く同様に実施し、スラリーを得た。該スラリー（固形分17.3重量%）に対して同様にスプレー乾燥を行ったところ、全体に1～3mm径の粘着性のある粗粒子状の凝固物を生成し、微粉末状有機重合体は全く得られなかった。

得られた有機重合体粉末の性能を、実施例14と同様にして剪断強度と剥離強度を測定し評価した。結果は表-19の通りであった。

表-19

硬化条件	微粉末体配合量 (重量部)	剪断強度 (kgf/cm ²)	剥離強度 (kgf/cm)
23℃×48時間	——	145	0.2以下
23℃×48時間	10	155	4.0
23℃×48時間	30	150	8.5
100℃×30分	——	180	0.2以下
100℃×30分	10	200	10.5
100℃×30分	30	195	15.0

実施例19～26、比較例2

実施例14における重合時の単量体及びシリカゾルの種類と量を表-20に示した様に変更して有機重合体粉末を得た。また、その性能も添加量20部、硬化時間を120℃×2時間とした以外は同様にして測定し、その結果も表-20に示した。

———（以下余白）———

表-20

	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	比較例 2
ゴム形成単量体	単量体Ⅰ n-ブタジエン 495gr	n-ブタジエン 495gr	n-ブタジエン 495gr	n-ブタジエン 495gr	n-ブタジエン 480gr	2-エチルヘキサジエン 495gr	メタクリレート 499gr	n-ブタジエン 150gr	n-ブタジエン 495gr
	単量体Ⅱ クミンチオール 5gr	クミンチオール 5gr	クミンチオール 5gr	クミンチオール 5gr	β-ヒドロキシカルボン酸 20gr	メタクリレート 5gr	アクリレート 1gr	メタクリレート 350gr	クミンチオール 5gr
グラフト形成単量体	単量体Ⅰ スチレン 70gr	スチレン 70gr	スチレン 70gr	メタクリレート 50gr	メタクリレート 200gr	スチレン 70gr	スチレン 90gr	スチレン 90gr	スチレン 70gr
	単量体Ⅱ アクリレート 30gr	アクリレート 30gr	アクリレート 30gr	——	——	メタクリレート 30gr	無水マレイン酸 10gr	アクリレート 10gr	アクリレート 30gr
シリカゾル (乳重合体100gr に対して)	単量体Ⅲ γ-メタクリルオキシ ジメチルシラン 5gr	γ-メタクリルオキシ ジメチルシラン 1gr	ヒドロキシメチル シラン 10gr	ヒドロキシメチル シラン 2.5gr	γ-メタクリルオキシ ジメチルシラン 10gr	γ-メタクリルオキシ ジメチルシラン 5gr	γ-メタクリルオキシ ジメチルシラン 5gr	γ-メタクリルオキシ ジメチルシラン 5gr	γ-メタクリルオキシ ジメチルシラン 5gr
	シリカゾル 300gr	シリカゾル 300gr	シリカゾル 300gr	シリカゾル 300gr	シリカゾル 300gr	シリカゾル 100gr	シリカゾル 500gr	シリカゾル 300gr	——
剪断強度 (kgf/cm ²)	190	173	185	204	188	178	180	208	92
剥離強度 (kgf/cm)	12.5	10.1	11.3	9.3	14.5	9.7	8.2	7.9	0.2以下
粉末ゴムの粒径 (μ)	1～3	5～8	3～6	7～10	3～6	8～10	2～5	1～3	1000～3000

スノーテックスO⁺ : 粒子径10～20μ、無水マレイン酸含有量20重量%の低アルカリ型シリカゾル、日産化学工業製
 スノーテックスOL⁺ : 粒子径40～50μ、無水マレイン酸含有量20重量%の低アルカリ型シリカゾル、日産化学工業製
 スノーテックスXS⁺ : 粒子径4～6μ、無水マレイン酸含有量20重量%の超微粒子シリカゾル、日産化学工業製

実施例27~33

エマルジョン製造の単量体及びアルミナゾルの種類と量を表-21に示した様に変更した以外は実施例14と同様にして有機重合体粉末を得た。また、その性能評価を添加量30部、硬化条件を100℃×30分とした以外は同様にして測定し、その結果も表-21に示した。

— — — — (以下余白) — — — —

表-21

	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33	比較例 3
ゴム形成単量体	単量体 I n-ブチルアクリレート 495 gr	n-ブチルアクリレート 495 gr	n-ブチルアクリレート 495 gr	n-ブチルアクリレート 495 gr	n-ブチルアクリレート 480 gr	2-エチルヘキシルアクリレート 499 gr	ステアリン酸アクリレート 499 gr	n-ブチルアクリレート 495 gr
	単量体 II グリシジルメタアクリレート 5 gr	グリシジルメタアクリレート 5 gr	グリシジルメタアクリレート 5 gr	グリシジルメタアクリレート 5 gr	β-ヒドロキシプロピルアクリレート 20 gr	ビニルアクリレート 1 gr	グリシジルメタアクリレート 1 gr	グリシジルメタアクリレート 5 gr
グラフト形成単量体	単量体 I スチレン 70 gr	スチレン 70 gr	スチレン 70 gr	メタアクリレート 40 gr	メタアクリレート 200 gr	スチレン 70 gr	スチレン 70 gr	スチレン 70 gr
	単量体 II アクリロニトリル 30 gr	アクリロニトリル 30 gr	アクリロニトリル 30 gr	アクリロニトリル 10 gr	—	アクリロニトリル 30 gr	アクリロニトリル 30 gr	アクリロニトリル 30 gr
	単量体 III γ-メタクリルオキシカ ビトリメタキシラン 5 gr	γ-メタクリルオキシカ ビトリメタキシラン 1 gr	ビトリメタキシラン 10 gr	イソブチルメタクリレート ステアリン酸 5 gr	γ-メタクリルオキシカ ビトリメタキシラン 20 gr	γ-メタクリルオキシカ ビトリメタキシラン 5 gr	γ-メタクリルオキシカ ビトリメタキシラン 5 gr	γ-メタクリルオキシカ ビトリメタキシラン 5 gr
アルミナゾル (乳化重合体 100gr に対して)	アリミナル520 100 gr	アリミナル520 100 gr	アリミナル520 100 gr	アリミナル520 100 gr	アリミナル520 100 gr	アリミナル100* 200 gr	アリミナル100* 500 gr	—
剪断強度 (kgf/cm)	195	180	180	178	170	208	185	85
剥離強度 (kgf/cm)	13.7	11.5	10.3	9.8	13.6	9.2	7.6	0.2以下
粉末ゴムの粒径 (μ)	2~5	8~10	7~10	8~10	8~10	1~3	5~8	1000 ~3000

アルミナゾル100* : チクソトロビック性を有し陽性に荷電した超微粒子状アルミナ10重量%を含むコロイド、日産化学工業製

(ハ) 発明の効果

本発明の有機重合体粉末は、他の種類の樹脂に対して、多量の溶剤或いは強力な攪拌力を要することなく、分散が容易である為、商業的に優位に強靱な或いは内部応力の緩和性のある樹脂を作ることができるに、特に接着性樹脂に対しては剥離強度と剪断強度の双方に優れた性能を容易に付与することが出来るため、各種業界に貢献すること大なるものである。

特許出願人の名称

東亜合成化学工業株式会社

第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号
C 08 K 9/02	KDX	7167-4 J
C 08 L 23/00	KFU	7107-4 J
25/04	LEJ	9166-4 J
33/06	LHU	7242-4 J
C 09 D 5/00	PNY	6904-4 J

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04175351 A**

(43) Date of publication of application: **23.06.92**

(51) Int. Cl.

C08L 21/00
C08F291/02
C08J 3/12
C08K 9/02
C08L 23/00
C08L 25/04
C08L 33/06
C09D 5/00

(21) Application number: **02234049**

(22) Date of filing: **04.09.90**

(30) Priority: **05.09.89 JP 01228346**
17.10.89 JP 01269838
26.02.90 JP 02 45162
28.06.90 JP 02171191

(71) Applicant: **TOAGOSEI CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **ISOBE YASUSHI**

(54) **ORGANIC POLYMER POWDER**

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare the title powder which improves the toughness without detriment to the elasticity and heat resistance of a resin when compounded into the resin by depositing an inorg. substance derived from an inorg. sol on the surface of an org. polymer particle.

CONSTITUTION: An org. polymer emulsion of a core-shell type is prepd. by forming a polymer having a glass transition point of 50-200°C in the presence of an

org. polymer emulsion, pref. a rubber emulsion. Separately, an inorg. sol is prepd. by dispersing ultrafine inorganic particles having a particle diameter of 1-100m μ and pref. comprising silica or alumina in water. A mixture of the emulsion of a core-shell type with the sol is spray-dried or coagulated by salting out to give the title powder wherein an inorg. matter is carried on the surface of an org. polymer particle having a size of 30 μ m or lower.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio